

# EUROPEAN PATENT OFFICE

DA

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06088192  
PUBLICATION DATE : 29-03-94

APPLICATION DATE : 28-08-91  
APPLICATION NUMBER : 03240326

APPLICANT : NISSHIN STEEL CO LTD;

INVENTOR : KIKKO TOSHIHARU;

INT.CL. : C23C 2/28 C23C 2/06 // C23C 30/00

TITLE : GALVANNEALED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT WORKABILITY AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a galvanized steel sheet excellent in powdering resistance, flaking generation resistance, drawability and also in workability.

CONSTITUTION: The galvanized steel sheet having an alloyed plating layer which contains 8 to 13wt.% Fe, <0.5wt.% Al and 0.1 to 0.5wt.% Cr,  $\leq 0.5\mu\text{m}$  thickness of the  $\Gamma$  phase of the boundary of the base iron, has no  $\eta$  phases and  $\zeta$  phases existing on the surface of the plating layer and has 45 to 90g/m<sup>2</sup> deposition is produced by plating the steel sheet in such a manner that the deposition of at least one surface attains 45 to 90g/m<sup>2</sup> by using a galvanizing bath contg. <0.2wt.% Al and 0.05 to 0.3wt.% Cr and then heating the steel sheet for 2 to 40 seconds at 450 to 500°C.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-88192

(43) 公開日 平成6年(1994)3月29日

|                           |      |        |     |        |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 3 C 2/28              |      |        |     |        |
| 2/06                      |      |        |     |        |
| // C 2 3 C 30/00          | B    |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-240326

(22) 出願日 平成3年(1991)8月28日

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 川口 洋光

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

(72) 発明者 酒井 伸彦

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

(72) 発明者 斎藤 実

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐パウダリング性、耐発フレーキング性及び絞り成形性に優れている加工性に優れた合金化亜鉛めっき鋼板を製造する。

【構成】 Fe: 8~13重量%、Al: 0.5重量%未満、Co: 0.1~0.5重量%を含有し、地鉄界面のΓ相の厚さが0.5μm以下であり、めっき層表面にη相、ζ相が存在せず且つ付着量が45~90g/m<sup>2</sup>の合金化めっき層を少なくとも片面に有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、Al: 0.2重量%未満、Co: 0.05~0.3重量%を含有する溶融亜鉛めっき浴を用い、少なくとも片面の付着量が45~90g/m<sup>2</sup>となるようにめっきした後、450~500℃の温度で2~40秒加熱することにより製造する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe: 8~13重量%、Al: 0.5重量%未満、Co: 0.1~0.5重量%を含有し、残部がZn及び不可避免の不純物より成る組成であって、地鉄界面の $\Gamma$ 相厚さが0.5 $\mu$ m以下でありめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在せず且つ付着量が45~90g/m<sup>2</sup>の合金化めっき層を少なくとも片面に有することを特徴とする加工性に優れた合金化亜鉛溶融めっき鋼板。

【請求項2】 Al: 0.2重量%未満、Co: 0.05~0.3重量%を含有し、残部がZn及び不可避免の不純物よりなる溶融亜鉛めっき浴を用いて少なくとも片面の付着量が45~90g/m<sup>2</sup>となる溶融亜鉛めっきを行った後、450~500℃で2~40秒間加熱して地鉄界面の $\Gamma$ 相の厚さが0.5 $\mu$ m以下であり且つめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在しないように合金化処理することを特徴とする加工性の優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐パウダリング性、耐フレーキング性及びプレス成形性に優れている加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来より溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性に加えて、塗装性、塗膜密着性、溶接性及び加工性を付与するために、鋼板に溶融亜鉛めっきした後に加熱処理を施してめっき層を鉄-亜鉛合金化した合金化溶融亜鉛めっき鋼板が製造され、自動車や家電製品や建築など様々な分野に使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 このように鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後に加熱処理を施した場合、合金化が進むにつれて鉄と亜鉛との相互拡散により $\zeta$ 相 (FeZn<sub>13</sub>)、 $\delta_1$ 相 (FeZn<sub>7</sub>)、 $\Gamma$ 相 (Fe<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub>) が順次生成する。

【0004】 このような溶融亜鉛めっき鋼板において、その加工性と合金化めっき層構造に関する従来からの研究の結果から、次のことが判明している。即ち、合金化めっき層表面に $\eta$ 相又は $\zeta$ 相が存在すると、これらの相が比較的柔らかいためプレス成形時に金型との摺動抵抗が大きくなり、鋼板の金型への滑り込みが阻害されて鋼板の切断や金型へのめっき層の焼付けを招く恐れがある。一方、 $\Gamma$ 相が厚く成長すると、 $\Gamma$ 相は硬く脆いためにプレス成形時にめっき層がパウダー状に剥離するいわゆるパウダリング現象を起こすようになり、このパウダリング現象が著しい場合には合金化めっき層の耐食性が低下するばかりでなくプレス作業性にも悪影響を及ぼすことになる。更に、 $\Gamma$ 相が比較的薄い場合でもめっき層表面に $\zeta$ 相が存在すると、柔らかい $\zeta$ 相がカジリを生

じ、この剪断応力によって硬くて脆い $\Gamma$ 相がフレーク状に剥離するいわゆるフレーキング現象となる。したがって理想的には鋼板表面から合金化めっき層表面まで均一な $\delta_1$ 相であることが望ましいが熱拡散処理によって合金化する限り実際上不可能である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来、このような $\delta_1$ 単相に近い合金化めっき層を得るための技術として、例えば特開昭64-68456号公報等に開示されている。しかし、この方法で $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在しないように合金化するためには、めっき浴中の有効Al量を0.10%以下とし且つ鋼板のめっき浴中への浸漬時間を3秒以下好ましくは2秒以下という非常に高速な通板速度とすることが必要であり、しかも本発明者等の研究によると500℃以上の加熱温度が必要である。しかし、500℃以上の温度では $\Gamma$ 相の成長が速く、 $\Gamma$ 相の厚さを充分に制御できず、60g/m<sup>2</sup>以上の付着量では例えば $\Gamma$ 相が0.5~3.0 $\mu$ mとなり耐パウダリング性が充分でなくなる。

【0006】 一方、 $\Gamma$ 相の厚さを制御するためにはより低い温度で合金化することが望ましく、例えば500℃未満で合金化すると $\Gamma$ 相の成長は充分制御されるが、 $\zeta$ 相が残存し易くプレス成形性及び耐フレーキング性が低下する。このように、 $\zeta$ 相と $\Gamma$ 相とを抑制できる温度域が相反するために何れか片方しか制御できず、両方共制御した合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するためには合金化度を測定しながら厳しく管理する必要がある。しかし、現在の方法ではめっき層表面に $\zeta$ 相を存在させず且つ $\Gamma$ 相も耐パウダリング性を十分なレベルまで制御できる手段が存在していない。

【0007】 本発明はこのような従来技術の問題点を解決し、合金化めっき層表面に $\eta$ 相のみならず $\zeta$ 相も存在させず、且つ $\Gamma$ 相も耐パウダリング性が十分なレベルまで制御できる加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供することを課題とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意努力した結果、めっき浴中にCrを添加することにより $\Gamma$ 相の厚さを充分制御できる450~500℃という温度でも $\zeta$ 相の生成を抑制できることを究明し、地鉄界面の $\Gamma$ 相の厚さが0.5 $\mu$ m以下であり、合金化めっき層表面をX線回折で測定しても $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在せず、且つ付着量が45~90g/m<sup>2</sup>の合金化めっき層を、少なくとも片面に有する加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法の開発に成功したものである。

【0009】 すなわち、本発明にかかる加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、Fe: 8~13重量%、Al: 0.5重量%未満、Co: 0.1~0.5重量%を含有し残部がZn及び不可避免の不純物よりなる組成であって

3

且つ地鉄界面の $\Gamma$ 相の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり合金化めっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在せず付着量が $45\sim 90\text{g}/\text{m}^2$ の合金化めっき層を少なくとも片面に有することを特徴とする。

【0010】また本発明に係る加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法は、Al:  $0.2$ 重量%未満、Cr:  $0.01\sim 0.3$ 重量%を含有し、残部がZn及び不可避免の不純物よりなる溶融亜鉛めっき浴を用いて少なくとも片面に $45\sim 90\text{g}/\text{m}^2$ となる溶融亜鉛めっきを行った後、 $450\sim 500^\circ\text{C}$ の温度で $2\sim 40$ 秒加熱して地鉄界面の $\Gamma$ 相の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり且つめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在しないように合金化処理することを特徴とする。

【0011】

【作用】以下、本発明で用いる亜鉛めっき浴組成、合金化処理温度及びめっき層の組成の限定理由について説明する。

Al: Alは鋼板とめっき層との界面にFe-Al金属間化合物の層を形成してめっき層中のZn-Fe相互拡散を抑制し、かつ溶融亜鉛めっき浴の粘度を引き下げるのに有効に作用する。しかし、溶融亜鉛めっき浴中のAl濃度が $0.2$ 重量%以上になると、Zn-Fe相互拡散が極めて抑制されるために合金化反応が著しく遅滞し、本発明方法におけるような低い合金化温度では、実際上インラインの合金化炉で合金化処理が不可能となる。よって本発明方法では、溶融亜鉛めっき浴中へのAl添加量は $0.2$ 重量%未満とした。

【0012】次いで、合金化めっき層中のAlの組成範囲について述べる。一般に、Alを含む溶融亜鉛めっき浴によって鋼板に溶融亜鉛めっきした場合には、鋼板-めっき層界面にFe-Al金属間化合物の層が優先析出し、溶融亜鉛めっき浴のAl濃度と比べてめっき層中のAl濃度が高くなる傾向があることが知られている。本発明における溶融亜鉛めっき処理においても全く同じ傾向が認められる。前記Al濃度の溶融亜鉛めっき浴によって溶融亜鉛めっきを行った場合に生成するめっき層のAl濃度は、 $0.5$ 重量%未満となる。従って、本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板における合金化めっき層中のAl濃度は $0.5$ 重量%未満とした。

【0013】Co: Coは $\zeta$ 相の生成を抑制し、かつ $500^\circ\text{C}$ 以下の低い温度で合金化処理を行うために添加する。Coの溶融亜鉛めっき浴中への添加量が $0.05$ 重量%未満では、 $\zeta$ 相の生成抑制効果が充分でなく、 $500^\circ\text{C}$ 以下で合金化処理した場合に $\zeta$ 相が残存しやすく、また $0.3$ 重量%を越えて添加するためには、めっき浴温度を高くしなければならないが、めっき浴温度を高くすると $\Gamma$ 相が生成し易くなり、地鉄界面の $\Gamma$ 相を $0.5\mu\text{m}$ 以下に抑制することが事実上不可能となる。よって、本発明方法では溶融亜鉛めっき浴中へのCoの添加量は $0.05\sim 0.3$ 重量%に限定した。

4

【0014】次いで、合金化めっき層中のCoの組成範囲について述べる。Coは、めっき層中に優先的に析出してめっき浴中の濃度よりも高くなる傾向を示す。前記のめっき浴組成の溶融亜鉛めっき浴によって溶融亜鉛めっきを行った場合に生成するめっき層中のCoの濃度は、 $0.1\sim 0.5$ 重量%となる。従って本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板における合金化めっき層中のCr濃度は $0.1\sim 0.5$ 重量%とする。

【0015】Fe: 本発明に係る加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層構造では、めっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在せず且つ $\Gamma$ 相の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、このような構成の合金化めっき層中のFe濃度は $8\sim 13$ 重量%であるので $8\sim 13$ 重量%とした。

【0016】合金化処理温度: 溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層を $500^\circ\text{C}$ を越えて加熱して合金化すると $\Gamma$ 相が生成し易く地鉄界面の $\Gamma$ 相が $0.5\mu\text{m}$ を越えるので好ましくない。一方、 $450^\circ\text{C}$ 未満で合金化すると、前記組成のCr濃度では $\zeta$ 相の生成を抑制する効果が薄くなってめっき層表面に $\zeta$ 相が残存しやすく、本発明合金化溶融亜鉛めっき層構造の特徴であるめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在せず且つ地鉄界面の $\Gamma$ 相が $0.5\mu\text{m}$ 以下の合金層を形成させることができない。従って本発明方法における合金化温度は $450\sim 500^\circ\text{C}$ とした。

【0017】加熱時間:  $450\sim 500^\circ\text{C}$ という合金化処理温度であっても、加熱時間が短いとめっき層表面に $\eta$ 相や $\zeta$ 相が残存し、また加熱時間が長すぎると地鉄界面の $\Gamma$ 相が $0.5\mu\text{m}$ 以上形成されるので本発明者らは種々検討した結果、 $2\sim 40$ 秒の範囲で加熱すると地鉄界面の $\Gamma$ 相厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下でありめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在しない合金化めっき層形成されることが判明した。従って加熱時間は $2\sim 40$ 秒とした。

【0018】合金化溶融亜鉛めっき層の厚さ: 本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板においては、付着量として $45\sim 90\text{g}/\text{m}^2$ が適用できる範囲である。 $45\text{g}/\text{m}^2$ 未満では従来の技術で耐パウダリング性、耐フレーキング性及びプレス成形性を共に満足できる合金化溶融亜鉛めっき鋼板は製造可能であり、本発明鋼板が特に有利というわけではない。また $90\text{g}/\text{m}^2$ を越えると耐フレーキング性及びプレス成形性は満足できるが耐パウダリング性が低下するので、本発明合金化溶融亜鉛めっき鋼板の適用できる付着量を $45\sim 90\text{g}/\text{m}^2$ とした。但し、耐フレーキング性及びプレス成形性を満足していれば良い場合には $45\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ まで適用できる。めっき付着量が $150\text{g}/\text{m}^2$ を越えると地鉄界面の $\Gamma$ 相が $0.5\mu\text{m}$ 以下でめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在しないめっき層は實際上製造できなくなる。

【0019】その他の合金化めっき層の組成: 合金化めっき層の組成としてFe、Al、Coのみを規定したが、他の成分例えばPb、Sbなどを少量添加しても本発明の効果は変わらない。

## 【0020】

【実施例】次に本発明に係る加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の実施例を比較例と共にさらに具体的に説明する。ゼンジマー型の無酸化炉方式の連続溶融亜鉛めっきラインのめっき浴中に投入するAl量、Co量を変化させて、0.7mm厚さ×1,000mm幅の低炭素冷延鋼板をめっき原板として、めっき付着量が本発明における合金化溶融亜鉛めっき層の付着量の範囲45~90g/m<sup>2</sup>内の種々の溶融亜鉛めっき鋼板を製造し、続いてこれらの溶融亜鉛めっき鋼板を合金化処理炉により種々の温度、時間で加熱して、合金層のFe濃度が異なる種々の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

【0021】上記の方法で製造したこれらの合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、次に述べる種々の試験を実施した。

【0022】(1) η相、ζ相の有無  
X線回折法で測定して、η相、ζ相の存在を示すピークが現れるか否かで判定した。

【0023】(2) 耐パウダリング試験  
図1に示すごとく、試験面を内側にして試験片の板厚tの6倍の直径の円弧部が試験面に構成されるように180度曲げを行った後に曲げ戻しを行い、その試験面にセロハン粘着テープを点着した後にそのセロハン粘着テープを引き剥がしてセロハン粘着テープに付着したパウダ一状のめっき金属量を次に示す基準で、目視により評価した。

5：付着めっき金属なし

4：付着めっき金属量小

3：付着めっき金属量中

2：付着めっき金属量大

1：テープなしで多量のめっき金属剥離

この基準において評価5~3が実用上問題のない範囲である。

## 【0024】(3) プレス成形性試験

同一防錆油を使用して図2に示す条件でのカップ絞り試験による外径比によって評価したものである。

試験片

絞り成形前円盤の直径(D<sub>0</sub>)：75mm

絞り成形に使用する鋼板の板厚：tmm

金型

絞り成形に使用するポンチ直径(d)：40mm

絞り成形に使用するポンチ先端半径：5mm

10 絞り成形に使用するダイス肩部半径：5tmm

絞り成形時のしわ押え力：1,000kgf

試験後の状態

絞り成形により絞りこむ深さ：20mm

絞り成形後のフランジ部の直径：D<sub>1</sub>mm

外径比：D<sub>1</sub>/D<sub>0</sub>

この外径比0.734~0.743が冷延鋼板レベルである。

## 【0025】(4) 耐フレーキング性試験

図3に示すごとく幅30mm×260mmのサンプルSを内径42mmの貫通孔を有するダイスと高さ3mmのビードしわ押え2とでしわ押さえ力500kgfで挟持し、直径40mmのポンチ3により成形高さ50mmの絞り成形を行ったときの目視によるめっき金属の剥離状態を次に示す基準により評価した。

4：剥離せず

3：剥離小

2：剥離中

1：剥離大

30 この基準において評価4~3が実用上問題のない範囲である。

【0026】各試験結果を纏めて表1及び表2に示す。

【0027】

【表1】

| 例   | N0. | 付着量<br>( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | Fe<br>(%) | Al<br>(%) | Co<br>(%) | $\Gamma$ 相<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\eta$ 相 | $\zeta$ 相 |
|-----|-----|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------|----------|-----------|
| 実施例 | 1   | 50                               | 9.6       | 0.24      | 0.12      | 0.2                             | 無        | 無         |
|     | 2   | 61                               | 10.8      | 0.18      | 0.29      | 0.3                             | 無        | 無         |
|     | 3   | 83                               | 10.9      | 0.13      | 0.16      | 0.3                             | 無        | 無         |
|     | 4   | 48                               | 10.5      | 0.32      | 0.46      | 0.2                             | 無        | 無         |
|     | 5   | 69                               | 11.3      | 0.09      | 0.31      | 0.3                             | 無        | 無         |
|     | 6   | 54                               | 10.9      | 0.46      | 0.14      | 0.3                             | 無        | 無         |
|     | 7   | 80                               | 11.6      | 0.26      | 0.33      | 0.5                             | 無        | 無         |
|     | 8   | 62                               | 11.9      | 0.08      | 0.27      | 0.4                             | 無        | 無         |
|     | 9   | 70                               | 12.1      | 0.16      | 0.14      | 0.4                             | 無        | 無         |
|     | 10  | 75                               | 12.5      | 0.29      | 0.41      | 0.4                             | 無        | 無         |
|     | 11  | 56                               | 11.8      | 0.46      | 0.31      | 0.3                             | 無        | 無         |
|     | 12  | 80                               | 11.9      | 0.19      | 0.16      | 0.5                             | 無        | 無         |
| 比較例 | 1   | 49                               | 13.5      | 0.32      | 0.0       | 0.9                             | 無        | 無         |
|     | 2   | 68                               | 10.3      | 0.29      | 0.04      | 0.3                             | 無        | 有         |
|     | 3   | 65                               | 11.2      | 0.08      | 0.16      | 0.5                             | 無        | 有         |
|     | 4   | 75                               | 13.4      | 0.26      | 0.78      | 1.7                             | 無        | 無         |
|     | 5   | 56                               | 13.7      | 0.62      | 0.23      | 0.9                             | 無        | 無         |
|     | 6   | 96                               | 11.6      | 0.33      | 0.26      | 0.8                             | 無        | 無         |
|     | 7   | 65                               | 8.6       | 0.42      | 0.18      | 0.2                             | 無        | 有         |

[0028]

【表2】

| 例           | NO. | 合金化温度<br>(℃) | 合金化時間<br>(秒) | 耐パウダリ<br>ング試験 | プレス成<br>形性試験 | 耐フレーキ<br>ング試験 |
|-------------|-----|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| 実<br>施<br>例 | 1   | 450          | 10           | 4             | 0.736        | 4             |
|             | 2   | 450          | 12           | 4             | 0.735        | 4             |
|             | 3   | 450          | 20           | 4             | 0.736        | 4             |
|             | 4   | 460          | 10           | 4             | 0.738        | 4             |
|             | 5   | 460          | 15           | 3             | 0.737        | 4             |
|             | 6   | 470          | 17           | 3             | 0.740        | 4             |
|             | 7   | 470          | 20           | 3             | 0.735        | 4             |
|             | 8   | 490          | 15           | 3             | 0.737        | 3             |
|             | 9   | 490          | 19           | 4             | 0.735        | 3             |
|             | 10  | 500          | 20           | 4             | 0.736        | 4             |
|             | 11  | 500          | 15           | 3             | 0.739        | 4             |
|             | 12  | 500          | 20           | 3             | 0.739        | 3             |
| 比<br>較<br>例 | 1   | 550          | 10           | 2             | 0.735        | 3             |
|             | 2   | 470          | 17           | 3             | 0.749        | 1             |
|             | 3   | 550          | 6            | 3             | 0.745        | 2             |
|             | 4   | 500          | 21           | 1             | 0.739        | 3             |
|             | 5   | 550          | 37           | 1             | 0.736        | 3             |
|             | 6   | 500          | 41           | 1             | 0.741        | 2             |
|             | 7   | 440          | 27           | 4             | 0.750        | 1             |

【0029】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明に係る加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板は付着量が45～90g/m<sup>2</sup> という厚めっきでも優れた加工性を有しているので合金化溶融亜鉛めっき鋼板の用途拡大が期待でき、また本発明に係る加工性に優れた合金化亜鉛めっき鋼板の製造方法はこのような優れた特性を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を工業的に安定して連続的に製造できる画期的な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐パウダリング性の試験方法を説明する図である。

【図2】プレス成形性の試験方法を説明する図である。

【図3】耐フレーキング性の試験方法を説明する

【符号の説明】

1：ダイス

2：しわ押さえ

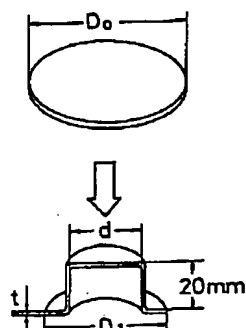
3：ポンチ

S：サンプル

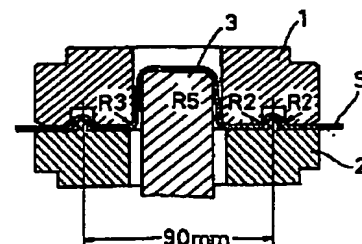
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年11月26日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来、このような $\delta$ 、 $\epsilon$ 単相に近い合金化めっき層を得るための技術として、例えば特開昭64-68456号公報等に開示されている。しかし、この方法で $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在しないように合金化するためには、めっき浴中の有効Al量を0.10%以下とし且つ鋼板のめっき浴中への浸漬時間を3秒以下好ましくは2秒以下という非常に高速な通板速度とすることが必要であり、しかも本発明者等の研究によると500℃以上の加熱温度が必要である。しかし、500℃以上の温度では $\Gamma$ 相の成長が速く、 $\Gamma$ 相の厚さを十分に制御できず、60g/m<sup>2</sup>以上の付着量では例えば $\Gamma$ 相が0.5~3.0 $\mu$ mとなり耐バウダリング性が充分でなくなる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【作用】以下、本発明で用いる亜鉛めっき浴組成、合金化処理温度及びめっき層の組成の限定理由について説明する。

Al: Alは鋼板とめっき層との界面にFe-Al金属間化合物の層を形成してめっき層中のZn-Fe相互拡散を抑制し、かつ溶融亜鉛めっき浴の粘度を引き下げるのに有効に作用する。しかし、溶融亜鉛めっき浴中のAl濃度が0.2重量%以上になると、Zn-Fe相互拡散が極めて抑制されるために合金化反応が著しく遅滞し、本発明方法におけるような低い合金化温度では、実際インラインの合金化炉で合金化処理が不可能となる。よって本発明方法では、溶融亜鉛めっき浴中へのAl添加量は0.2重量%未満とした。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】次いで、合金化めっき層中のCrの組成範囲について述べる。Coは、めっき層中に優先的に析出してめっき浴中の濃度よりも高くなる傾向を示す。前記のめっき浴組成の溶融亜鉛めっき浴によって溶融亜鉛めっきを行った場合に生成するめっき層中のCOの濃度は、0.1~0.5重量%となる。従って本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板における合金化めっき層中のCO濃度は0.1~0.5重量%とする。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】合金化処理温度：溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層を500℃を越えて加熱して合金化すると $\Gamma$ 相が生成し易く地鉄界面の $\Gamma$ 相が0.5 $\mu$ mを越えるので好ましくない。一方、450℃未満で合金化すると、前記組成のCo濃度では $\zeta$ 相の生成を抑制する効果が薄くなってめっき層表面に $\zeta$ 相が残存しやすく、本発明合金化溶融亜鉛めっき層構造の特徴であるめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在せず且つ地鉄界面の $\Gamma$ 相が0.5 $\mu$ m以下の合金層を形成させることができない。従って本発明方法における合金化温度は450~500℃とした。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】加熱時間：450~500℃という合金化処理温度であっても、加熱時間が短いとめっき層表面に $\eta$ 相や $\zeta$ 相が残存し、また加熱時間が長すぎると地鉄界面の $\Gamma$ 相が0.5 $\mu$ m以上形成されるので本発明者らは種々検討した結果、2~40秒の範囲で加熱すると地鉄界面の $\Gamma$ 相厚さが0.5 $\mu$ m以下でありめっき層表面に $\eta$ 相、 $\zeta$ 相が存在しない合金化めっき層が形成されることが判明した。従って加熱時間は2~40秒とした。☆

フロントページの続き

(72)発明者 橋 高 敏 晴

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社鉄鋼研究所表面処理研究部内